Beitrag zur

Kenntnis der Amidine und deren Kondensationsprodukte.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER

PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT UND

NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN

ÖFFENTLICH ZU VERTEIDIGEN

AM 8. AUGUST 1894

VON

Gustav Kunze

aus Neubeesen.

OPPONENTEN:

Dr. phil. Fr. Soelter, Apotheker.
Dr. phil. Fr. Lenze, Assist. a. d. Kgl. Versuchsstelle für Sprengstoffe.
R. Wurtzel, Assist. a. d. Kgl. Versuchsstelle für Sprengstoffe.

BERLIN.
C. VOGTS BUCHDRUCKEREI (E. EBERING).
Linkstrasse 16.

Meinen teuren Eltern

in Dankbarkeit und Verehrung gewidmet.

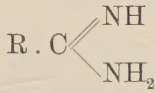
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535723_0107

Die Amidine sind Körper, welche neben der Amidgruppe noch die Imidgruppe enthalten. Sie lassen sich von Säureamiden

$$R - CONH_2$$
$$R - CONHR'$$
$$R - CONR'_2$$

ableiten, wenn man den Carbonylsauerstoff durch die Imidgruppe ersetzt.



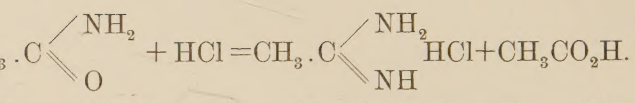
Es sind meist einsäurige Basen, die zwar oft beständige Salze bilden, aber im freien Zustande sehr zersetzlich und wie alle Säurederivate leicht verseifbar sind. Unter Wasseraufnahme spalten sie dabei die Imidgruppe ab und gehen in das Säureamid oder die Säure selbst über.

Amidine, welche ihren Namen von Wallach[1] erhalten haben, sind auf mannigfache Weise dargestellt worden. Strecker[2]) stellte im Jahre 1857 das Acetamidin durch Erhitzen von Acetamid im Salzsäurestrom dar nnd nannte es damals Acediamin.

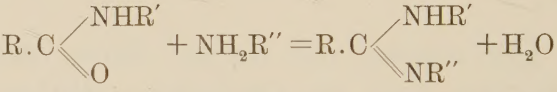
---

[1] Annalen d. Ch. **184**, 121, 290.

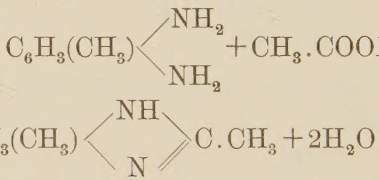
[2] Annalen d. Ch. **108**, 326.



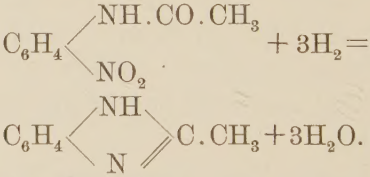
A. W. von Hofmann[1] veröffentlichte im Jahre 1866 eine Methode, zweifach substituierte Amidine durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Gemenge von Säureamiden bezw. ihrer Anilide und Amine zu gewinnen.



Aus den Orthodiaminen entstehen z. B. beim direkten Erhitzen mit Säuren amidinartige Körper, die sogenannten „Anhydrobasen“,[2]



welche Hobrecker[3] und Hübner zuerst aus Säurederivaten der Orthodiamine durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure darstellten.



Wallach[4] und Bernthsen[5] machten eingehende Studien über die Darstellungsmethoden der Amidine

---

[1] Zeitschr. f. Ch. 1866. 161.

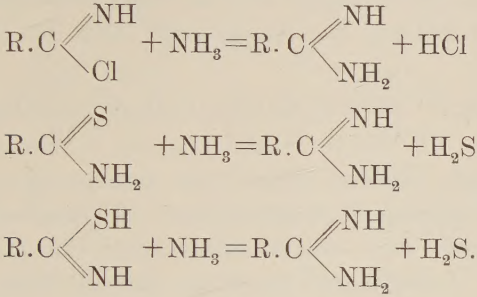
[2] Ber. d. d. chem. Ges. VIII 677, XIX 1757, X 1123.

[3] Annalen d. Chemie **209**, 339.

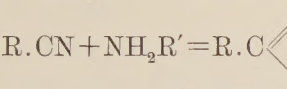
[4] Annalen d. Chemie **184**, 121, 290.

[5] Annalen d. Chemie **184**, 313.

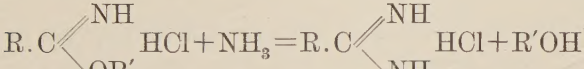
aus Imidchloriden, Thioamiden und Imidothiohydraten oder Isothiamiden durch Behandlung mit Ammoniak oder primären Aminbasen.



Bernthsen[1] gelang es, aus den Nitrilen durch Erhitzen mit primären oder sekundären salzsauren Aminen die Amidine zu bekommen.



Eine sehr gute und bequeme allgemeine Darstellungsmethode der Amidine verdanken wir Pinner[2], welcher sie in unten näher anzugebender Weise aus salzsauren Imidoäthern und Ammoniak bereitete.



Pinner[3] und Klein leiteten in ein Gemisch gleicher Moleküle Benzonitril und Isobutylalkohol trocknes Salzsäuregas bis zur Sättigung und bekamen einen krystallisierten Körper folgender Zusammensetzung

---

[1] Annalen d. Ch. **184**. 321.

[2] Ber. d. d. chem. Ges. X 1890. XI 3, 764, 1475, 1825.

[3] Ber. d. d. chem. Ges. X 1890.

$$C_6H_5.C\begin{matrix}NH_2\\OC_4H_9\\Cl\end{matrix}.HCl$$

Da man denselben sich ebenfalls durch Einwirkung von Alkohol auf das Amidchlorid nach der Gleichung

$$C_6H_5C\begin{matrix}NH_2\\Cl\\Cl\end{matrix} + C_4H_9OH = C_6H_5.C\begin{matrix}NH_2\\OC_4H_9HCl\\Cl\end{matrix}$$

entstanden denken kann, so nannte ihn Pinner „Phenylchloramidoisobutyläther". Er fand bei weiteren Versuchen, dass solche salzsauren Chloramidoäther wie die Amidchloride leicht ein Molekül HCl abspalten und in die salzsauren Salze der Imidoäther übergehen.

$$R.C\begin{matrix}NH_2\\ORHCl\\Cl\end{matrix} = R.C\begin{matrix}NH\\HCl\\OR\end{matrix} + HCl$$

Er unterwarf diese interessanten Imidoäther nebst ihren wichtigsten Derivaten z. B. den Amidinen und Pyrimidinen einem eingehenden Studium und legte die in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft vielfach angegebenen Resultate seiner umfassenden Arbeiten in einem Werke „Die Imidoäther" Berlin 1892 nieder.

Danach stellt man sich die Imidoäther am besten so dar, dass man in eine gekühlte, absolut wasserfreie Lösung äquimolekularer Mengen von Nitril und Alkohol etwas mehr als ein Molekül trockener Chlorwasserstoffsäure einleitet.

$$R.CN + R'OH + HCl = R.C\begin{matrix}NH\\HCl\\OR'\end{matrix}$$

Die salzsauren Imidoäther zersetzen sich meist sehr leicht. Durch Wasseraufnahme gehen sie in Salmiak und Säureester

$$R.C\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown OR'\end{matrix} \quad HCl + H_2O = R.CO_2R' + NH_4Cl$$

durch Erwärmen in Säureamide und Alkylchloride über

$$R.C\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown OH'\end{matrix} \quad HCl = R.C\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown O\end{matrix} + R'Cl$$

Aus ihren Salzen sind die Imidoäther in freiem Zustande nur in kleiner Anzahl dargestellt. Sie sind schwache Basen, die entweder unzersetzt destillieren, wie z. B. die Imidoäther der niederen Fettsäuren, oder in Nitril und Alkohol zerfallen, wie die Imidoäther der aromatischen Säuren, oder endlich durch Zersetzung in das Säureamid übergehen.

Lässt man alkoholisches Ammoniak auf salzsaure Imidoäther einwirken, so entsteht zuerst freier Imidoäther und Salmiak

$$R.C\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown OR'\end{matrix} \quad HCl + NH_3 = R.C\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown OR'\end{matrix} + NH_4Cl$$

Durch weitere Einwirkung des Ammoniaks auf den freien Imidoäther wird die Oxalkylgruppe durch die Amidogruppe ausgetauscht, wobei sich freies Amidin und Alkohol bilden.

$$R.C\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown OR'\end{matrix} + NH_3 = R.C\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown NH_2\end{matrix} + R'.OH$$

Das freie Amidin aber ist eine starke Base, zerlegt als solche den Salmiak und bildet unter Ammoniakabspaltung das salzsaure Amidin.

$$R.C\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown NH_2\end{matrix} + NH_4Cl = R.C\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown NH_2\end{matrix} \quad HCl + NH_3$$

Wie Ammoniak, so reagieren auch primäre und sekundäre Aminbasen. Die tertiären Amine wirken

nicht auf Imidoäther ein. Dabei erzeugen primäre Amine entweder monoalkylierte oder symmetrisch dialkylierte Amidine, sekundäre Amine dagegen unsymmetrisch substituierte dialkylierte Amidine.

$$R.C\begin{matrix}NH\\OR'\end{matrix} + R''NH_2 = R.C\begin{matrix}NH\\NHR''\end{matrix} + R'OH$$

$$R.C\begin{matrix}NH\\OR'\end{matrix} + 2R''NH_2 = R.C\begin{matrix}NR''\\NHR''\end{matrix} + R'OH + NH_3$$

$$R.C\begin{matrix}NH\\OR'\end{matrix} + R''NH_2 = R.C\begin{matrix}NH\\NR''_2\end{matrix} + R'OH$$

Eine besondere Klasse substituierter Amidine, die „Azidine", ergiebt die Einwirkung von Hydrazinen auf Imidoäther. So erhielt Pinner[1] z. B. aus Benzimidoäther und Phenylhydrazin eine Verbindung gen. „Benzenyldiphenylazidin". Im Verlaufe der Reaktion wird zunächst die Imidogruppe durch den Aminrest ausgetauscht und dann erst die Oxäthylgruppe durch ein zweites einwertiges Aminradikal ersetzt.

$$^1)\ C_6H_5.C\begin{matrix}NH\\OC_2H_5\end{matrix} HCl + C_6H_5NH.NH_2$$

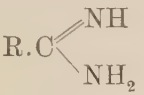
$$= C_6H_5C\begin{matrix}N.NHC_6H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + NH_4Cl$$

$$^2)\ C_6H_5C\begin{matrix}N.NHC_6H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + C_6H_5NH.NH_2$$

$$= C_2H_5OH + C_6H_5.C\begin{matrix}N.NHC_6H_5\\NH.NHC_6H_5\end{matrix}$$

[1] Ber. d. d. chem. Ges. XVII 183.

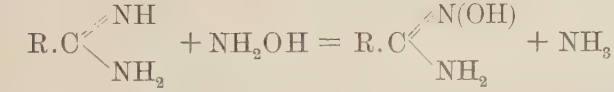
Die Salze der nicht substituierten Amidine sowohl, wie die der substituierten sind beständig. Die nicht substituierten freien Amidine zersetzen sich leicht. Geschieht letzteres in trockenem Zustande, so resultieren Ammoniak und das betreffende Nitril,



bei Gegenwart von Wasser: Ammoniak und das betreffende Säureamid.

Besonders ausführlich wurden von ihm auch die aus Imidoäthern und Ammoniak dargestellten Amidine in ihrem Verhalten gegen verschiedene Reagentien geprüft.

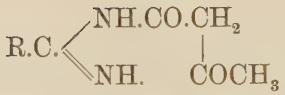
Hydroxylamin gab mit Amidinen die Oxamidine,



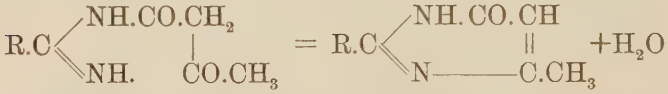
welche von Tiemann[1] als Additionsprodukte von Hydroxylamin und Nitrilen dargestellt und mit dem Namen der „Amidoxime“ belegt wurden.

Acetessigester und seine Homologen, selbst die β-Ketonsäureester bilden mit Amidinen eigentümliche Kondensationsprodukte sogen. „Pyrimidine“. Den Verlauf des chemischen Processes hierbei geben nachstehende Gleichungen wieder, nach welchen sich zuerst Alkohol abspaltet und ein Amidid entsteht.

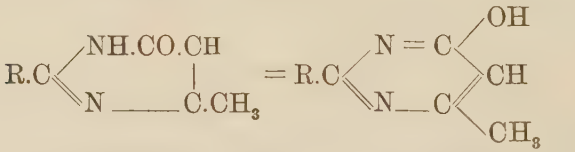
[1] Ber. d. d. chem. Ges. XVII 128.



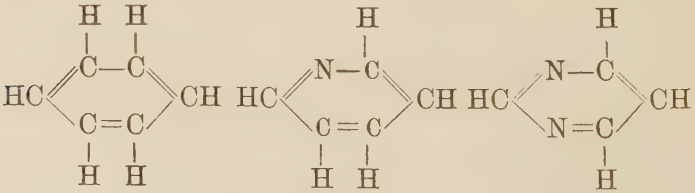
Darauf findet Ringschliessung und Wasserabspaltung statt.



Durch intramolekulare Umlagerung geht endlich das Pyrimidin[2]) daraus hervor.

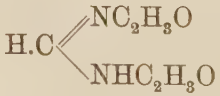


Diese Pyrimidine stehen zum Pyridin in derselben Beziehung wie dieses zum Benzol. Denn wenn man sich das Pyridin als Benzol denkt, in dem ein CH durch N ersetzt ist, so kann man sich auch den Pyrimidinkern als ein Pyridin vorstellen, worin ein in Metastellung zum Stickstoff befindliches CH durch N substituiert ist.



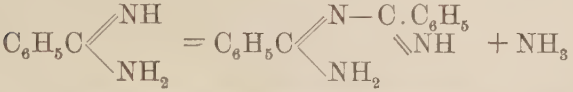
Benzol Pyridin Pyrimidin

Essigsäureanhydrid wirkt verschiedenartig auf die Amidine ein. Formamidin geht dabei einfach in Diacetylformamidin über.

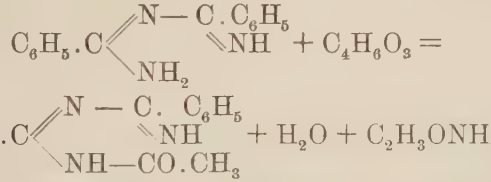


[2] Ber. d. d. chem. Ges. XVIII 760.

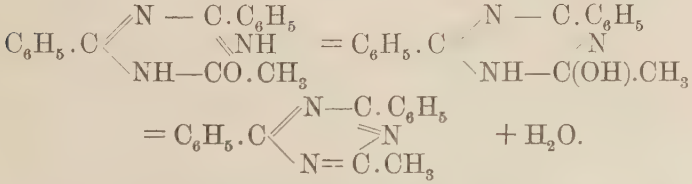
Bei anderen Amidinen spaltet Essigsäureanhydrid Ammoniak ab. Jedes Molekül Amidin der Fettsäurereihe giebt ein Molekül Ammoniak ab, wobei das Nitril oder ein Derivat davon entsteht. Von den Amidinen der aromatischen Reihe lagern sich je zwei Moleküle unter Austritt eines Moleküls Ammoniak aneinander, z. B.



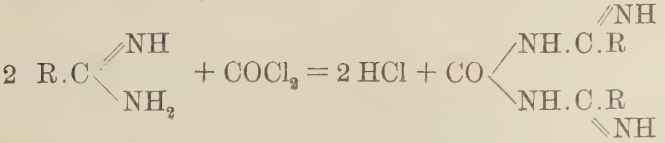
Jetzt tritt das Essigsäureanhydrid in Reaktion. Es spaltet Wasser ab, bildet ein Acetylderivat und Acetamid



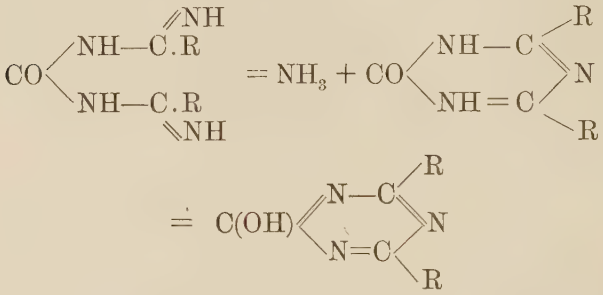
Darauf tritt unter Ringschliessung und nochmaliger Wasserabspaltung die Bildung eines sogen. „Kyanidins“ ein



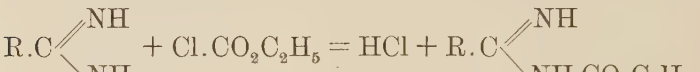
Kohlenoxychlorid reagiert mit Aminen der aromatischen Reihe in der Weise, dass zuerst Harnstoffe entstehen,



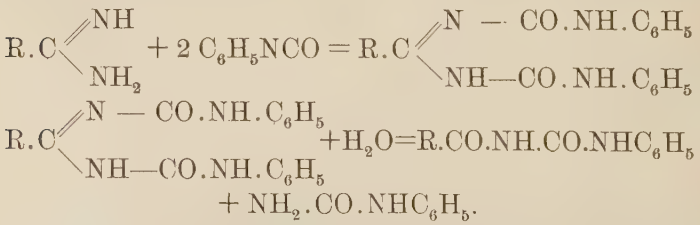
aus welchen leicht unter Ammoniakverlust durch Ringschliessung „Oxykyanidine“ hervorgehen.



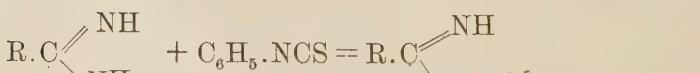
Aus Chlorkohlensäureäther und den Amidinen der aromatischen Reihe gewinnt man Urethane



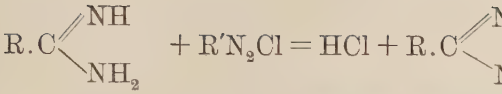
Mit Phenylcyanat geben die Amidine Ureïde. Dabei addieren sich gewöhnlich 2 Moleküle Phenylcyanat mit einem Molekül Amidin zu Diureïden, die sich leicht unter Abscheidung von Monophenylharnstoff und Säureharnstoff zersetzen.



Phenylsenfoel liefert mit Amidinen Thioharnstoffe



Diazoverbindungen bilden mit den Amidinen Diazoamidoverbindungen

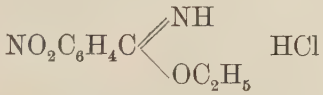


Um nun einige weitere Beiträge zur Kenntnis der Amidine und deren Derivate zu liefern, untersuchte ich auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Pinner das m. Nitrobenzenylamidin sowie das m. Amidobenzenylamidin.

Darstellung des Ausgangsmaterials.

Nach den Angaben von Schöpff[1] wurde Benzonitril in eine kalt gewordene Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Kalinitrat in Vitriolöl nach und nach eingetragen, so dass eine Erwärmung über 25° nicht eintreten konnte. Wurde dann das Reaktionsprodukt in die zehnfache Menge Wasser gegossen, so schied sich m. Nitrobenzonitril als gelbliche Krystallmasse ab. Aus siedendem Wasser wiederholt umkrystallisiert bildete das reine m. Nitrobenzonitril weisse, seidenglänzende Nadeln, die bei 117° schmelzen.

Das m. Nitrobenzonitril löste man in Benzol auf, setzte die berechnete Menge absoluten Alkohol hinzu und leitete in die gut gekühlte Mischung wenig mehr als ein Molekül trockene Chlorwasserstoffsäure. Je nach der Koncentration schieden sich schon nach ein bis zwei Tagen Nadeln des salzsauren m. Nitrobenzimidoäthers aus



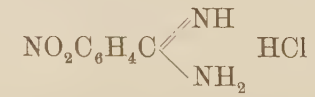
[1] Ber. d. d. chem. Ges. XVIII 1063.

Derselbe wurde bereits von Neubert[1] auf dieselbe Weise und von Tafel[2] und Enoch aus m. Nitrobenzamid dargestellt.

Den mit absolutem Aether gewaschenen salzsauren m. Nitrobenzimidoäther trocknete man unter dem Exsiccator über Natronhydrat, um ihn von event. noch anhaftenden Spuren überschüssiger Salzsäure zu befreien. Die sehr zarten, stark gestreiften, prismatischen Kryställchen liessen teilweise einen quadratischen Querschnitt erkennen. Endigungen nicht beobachtet. Auslöschung parallel der Längsrichtung der Prismen.

Der Schmelzpunkt liegt bei 140°.

Um daraus nach Pinners Methode das salzsaure Metanitrobenzenylamidin darzustellen, trug man den trockenen salzsauren Imidoäther allmählich in etwas überschüssiges absolut alkoholisches Ammoniak (aus Methylalkohol dargestellt). Beim Stehenlassen in mässiger Wärme war die Reaktion in drei bis vier Tagen zu Ende. Die geringe am Boden des Gefässes bleibende Menge Salmiak liess sich leicht durch Filtration entfernen. Aus koncentrierten Lösungen krystallisierte das salzsaure m. Nitrobenzenylamidin in derben Prismen aus. Die dünneren Lösungen wurden koncentriert, [teils durch Verdunstenlassen des Alkohols, teils durch Abdestillieren desselben]. Das so erhaltene und mehrmals aus Alkohol umkrystallisierte salzsaure m. Nitrobenzenylamidin



bildet kleine gelbliche Prismen, die bei 242° schmelzen, während Tafel und Enoch aus der alkoholischen

[1] Annalen d. Ch. **265.** 153.

[2] Ber. d. d. chem. Ges. XXIII 1550.

Lösung durch Fällen mit Aether farblose Tafeln vom Schmelzpunkt 240° bekamen.

Nach einer gütigen Mitteilung des Herrn Dr. W. Müller erweisen sich diese kurzen prismatischen Kryställchen als rhombisch. Mit einer scharfen Loupe, wie mit dem Mikroskop lassen sich als Formen feststellen: ein sehr stumpfes vertikales Prisma ∞P (110), dessen seitliche Kanten durch $\infty \breve{P} \infty$ (010) gerade abgestumpft werden und dessen Endigung die gerade Endfläche oP (001) bildet.

Auslöschung genau mit dem rhombischen Charakter der Krystalle übereinstimmend.

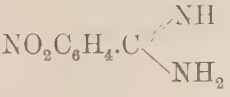
Analyse.

0,2151 gr. Substanz gaben bei t = 18°, B = 757 mm 39 ccm N = 20,85% N.

Formel $C_7H_8O_2N_3Cl$.

Theorie	Versuch
20,84% N.	20,85% N.

Freies m.Nitrobenzenylamidin.



Neubert[1] versuchte schon die freie Base zu erhalten. Er ging davon aus, dass Alkalien aus konzentrierten Lösungen sämtlicher Amidinsalze weisse Niederschläge (kleine Oeltröpfchen) fällen. Er nahm das Oel mit Aether auf, verdampfte das Lösungsmittel und setzte zu dem Rückstand Salzsäure und Platinchlorid. Seine Platinbestimmung ergab 26,4% Pt, berechnet 26,25%. Er sagt: „Es unterlag somit kaum dem Zweifel, dass das aus der Lösung der Amidinsalze durch Alkalien niedergeschlagene Oel die freie Base darstellte."

Das ist allerdings richtig, doch ist die freie Base durchaus nicht so zersetzlich, dass man nötig hätte, sie gleich in das Platinsalz zu verwandeln.

Auf Zusatz von Natronlauge zur wässrigen Lösung des salzsauren Amidins tritt sofort eine milchige Trübung ein, die von gelben Oeltröpfchen herrührt, welche zum Teil nach kurzer Zeit zu Boden sinken. Dieselben mit reinem Aether aufzunehmen, gelingt nicht leicht, wenigstens ist dazu eine grosse Menge Aether nötig; dagegen gelingt es leicht, die freie Base auszuziehen, wenn dem Aether noch eine kleine Menge Alkohol zugesetzt wird. Die ätherische Lösung, unter dem Luftpumpenexsiccator verdunstet, hinterlässt eine gelblich weisse Krystallmasse, welche in Alkohol gelöst, auf Zusatz von Petroleumäther in dünnen gelblichen Prismen krystallisiert. Besser noch ist es, die Base aus wenig absolutem Alkohol umzukrystallisieren, wobei dieselbe in derben gelben Prismen erhalten wird. Sie schmilzt bei 89°, ist leicht in Alkohol, in heissem Benzol oder Chloroform,

[1] Annalen d. Chemie 265. 153.

schwerer in Wasser, nicht in Petroleumäther löslich. Die Lösungen färben rotes Lackmuspapier tiefblau.

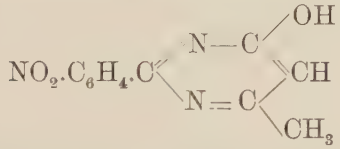
Analyse.

0,1159 gr. Substanz gaben bei t = 24°, B = 760 mm . . . 26, 3 ccm N = 25,45% N.

Formel $C_7H_7O_2N_3$

Theorie	Versuch
25,45% N	25,45% N.

m.Nitrobenzenylmethyloxypyrimidin



Setzt man zu dem in drei bis vier Teilen Wassers gelösten salzsauren m.Nitrobenzenylamidin etwas mehr als die berechnete Menge (15%) Natronlauge, dann Acetessigester in geringem Ueberschuss und etwas Alkohol, bis die trübe Lösung klar wird, so tritt bald eine Erwärmung ein. Das Gemisch wird, um die Reaktion zu mässigen, zur Abkühlung in kaltes Wasser gestellt, und schon nach wenigen Minuten beginnt das Reaktionsprodukt sich auszuscheiden (in warzenförmigen Massen). Man filtriert den Niederschlag ab und gewinnt aus der Mutterlauge durch Ansäuern mit Essigsäure noch eine kleine Menge der Substanz. Mehrere Male aus Alkohol umkrystallisiert, bildet das m.Nitrobenzenylmethyloxypyrimidin kleine seidenglänzende Nadeln, die parallel ihrer Längsrichtung auslöschen, die bei 254° schmelzen, sich leicht in Säuren sowohl wie Ammoniak, schwer dagegen in kaltem Wasser, Alkohol, Aether, schwer auch in Natronlauge, Aceton und Benzol lösen.

Analyse.

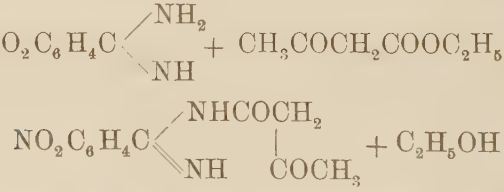
1. 0,1383 gr. Subst. gaben bei $t = 18°$, B=757 mm 21,7 ccm $N = 18{,}05\ \%$ N.

2. 0,1989 gr Subst. gaben 0,4198 gr $CO_2 = 57{,}56\ \%$ C und 0,0757 gr $H_2O = 4{,}22\ \%$ H.

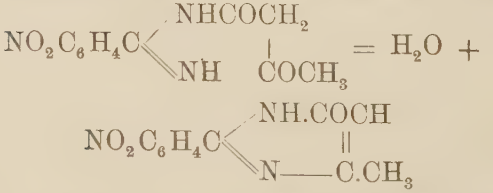
Formel: $C_{11}H_9O_3N_3$

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C_{11}	= 132	= 57,14 %	—	57,56
H_9	= 9	= 3,89 %	—	4,22
O_3	= 48	= 20,79 %	—	—
N_3	= 42	= 18,18 %	18,05	—
	231	100,00		

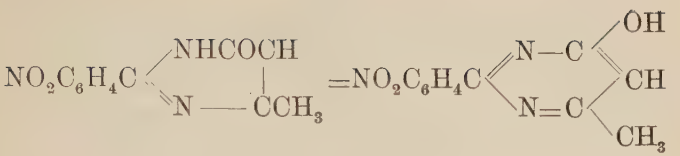
Der chemische Process lässt sich folgendermassen veranschaulichen: Der Acetessigester wirkt auf das durch Natronlauge in Freiheit gesetzte Amidin zunächst derartig ein, dass unter Abspaltung von Alkohol ein Amidid entsteht:



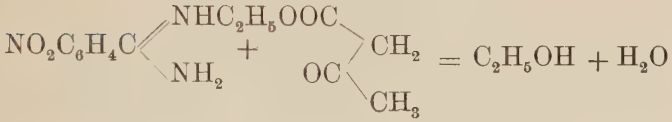
Dieses spaltet unter Ringschliessung Wasser ab,

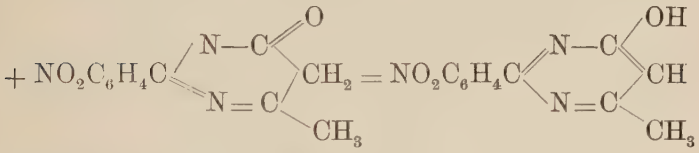


und es entsteht durch intramolekulare Umlagerung ein Körper, der die Hydroxylgruppe enthält, ein „Oxypyrimidin.“

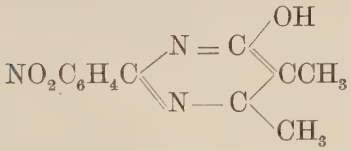


oder schematisch





m. Nitrobenzenyldimethyloxypyrimidin.



Lässt man statt des Acetessigesters den Methylacetessigester in derselben oben angegebenen Weise auf das freie Amidin einwirken, so resultiert auch eine warzenförmige Ausscheidung, die durch Umkrystallisieren aus Eisessig rein erhalten wird. Es waren sehr feine Nädelchen, die parallel ihrer Längsrichtung auslöschen, die sich bei 280° gelblich färben, bei höherer Temperatur noch dunkler werden, aber erst oberhalb 300° schmelzen. Sie sind schwer löslich in Wasser, Natronlauge und Amoniak, ferner schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether, Aceton, Benzol, Chloroform, Petroleumäther, leicht dagegen und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur in Säuren.

Analyse.

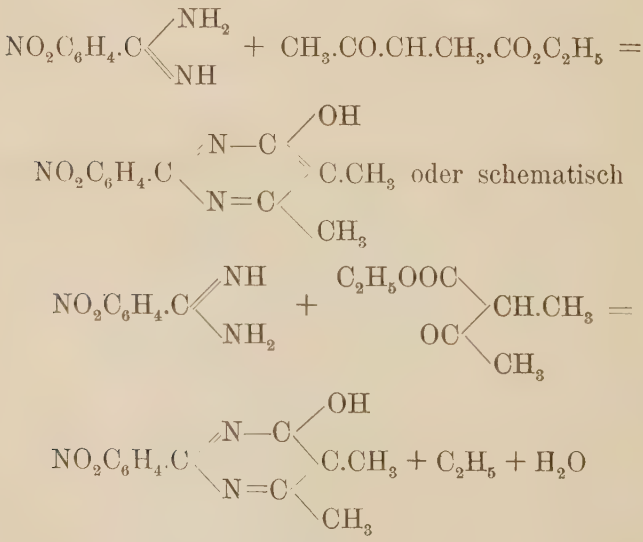
1. 0,1565 gr Subst. gaben bei t = 23°, B = 761 mm 23,8 ccm N = 17,16% N.

2. 0,1976 gr Subst. gaben 0,4283 gr CO_2 = 59,11% C und 0,0811 gr H_2O = 4,56% H.

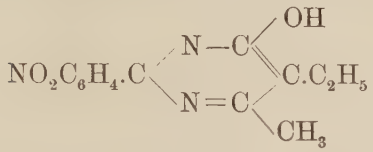
Formel $C_{12}H_{11}O_3N_3$

Theorie			Versuch	
			I	II
C_{12}	= 144 =	58,77%	—	59,11
H_{11}	= 11 =	4,48%	—	4,56
O_3	= 48 =	19,61%	—	—
N_3	= 42 =	17,14%	17,16	—
	245	100,00		

Die Umsetzung findet ebenfalls der vorigen analog statt.



m.Nitrobenzenylmethyläthyloxypyrimidin



Wirkt Aethylacetessigester unter gleichen Bedingungen auf m.Nitrobenzenylamidin ein, so erhält man nach einigen Tagen eine gleichfalls warzenförmig sich ausscheidende krystallinische Masse, welche durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt werden kann. Es scheiden sich stark glänzende, gelbliche Blättchen aus, die das Licht doppelt brechen und bei 263° schmelzen. Es waren monokline, nach ∞ P ∞ dünntafelförmige Kryställchen von sehr scharfer Ausbildung.

Formen: ∞P∞; ∞P∞; —P; —mP; + P.

Auslöschung: $17^1/_2$ bis $18^1/_2{}^0$ auf ∞P∞ zur Vertikalaxe. Sie sind schwer löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Petroleumäther, löslich dagegen in Säuren, Alkalien, Benzol, Aceton und Chloroform.

Die Analyse bestätigte, dass wirklich das m.Nitrobenzenylmethyläthyloxypyrimidin entstanden war.

Analyse.

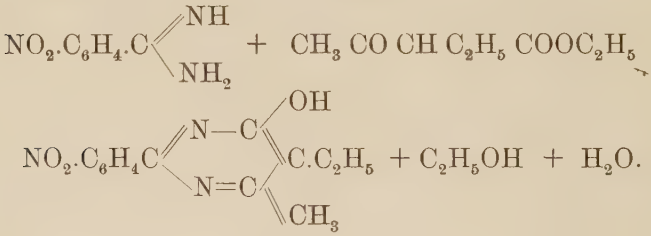
1. 0,1558 gr. Subst. gaben bei t = 18°, B = 760 mm 22 ccm N = 16,31% N.

2. 0,2012 gr. Subst. gaben 0,4473 gr. CO_2 = 60,63% C und 0,0921 gr. H_2O = 5,08% H.

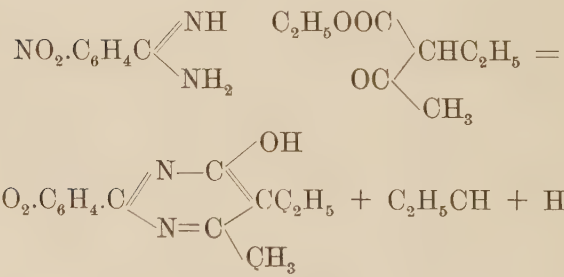
Formel $C_{12}H_{13}O_3N_3$

	Theorie.		Versuch.	
			I.	II.
C_{12}	= 144 = 60,23	%	—	60,63.
H_{13}	= 13 = 5,01	%	—	5,08.
O_3	= 48 = 18,55	%	—	—
N_3	= 42 = 16,21	%	16,31	—
	247 100,00			

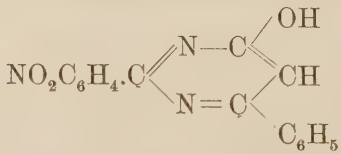
Das Oxypyrimidin bildete sich demnach, wie zu erwarten war, nach der Gleichung



oder



m.Nitrobenzenylphenyloxypyrimidin.



Dieser Körper entsteht durch Einwirkung von Benzoylacetessigester auf m.Nitrobenzenylamidin. Aus

warmem Alkohol erhält man ihn in weissen, kleinen Nadeln, die unter dem Mikroskop als Prismen erscheinen. Er wurde aus Eisessig unkrystallisiert und bildete dabei grosse, gut aussehende derbe Prismen, die beim Auskrystallisieren in verschiedenen Farben erglänzen, jedenfalls also das Licht stark brechen. Sie enthalten aller Wahrscheinlichkeit nach Krystallwasser, dessen Menge jedoch zu bestimmen unmöglich war, da die Blättchen schon beim Trocknen an der Luft ihren Glanz verlieren, verwittern und ein grau-weisses, erdiges Aussehen annehmen.

Das m.Nitrobenzenylphenyloxypyrimidin ist unlöslich in Wasser, schwer in Alkohol, Aether, Aceton, Benzol, Säuren und Alkalien. Es schmilzt bei 271°.

Analyse.

[1]) 0,1861 gr. Subst. gaben bei $t = 19^0$, $B = 771$ mm 22,9 ccm N. = 14,35 % N.

[2]) 0,1909 gr. Subst. gaben 0,4605 gr. CO_2 = 65,78 % C und 0,0695 gr. H_2O = 4,04 % H.

Formel $C_{11}H_{11}O_3N_3$.

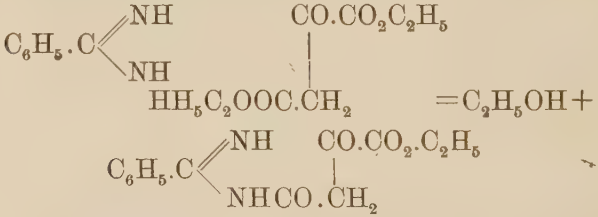
	Theorie.	Versuch. I.	Versuch. II.
C_{16}	= 192 = 65,52 %	—	65,78
H_{11}	= 11 = 3,75 %	—	4,04
O_3	= 48 = 16,40 %	—	—
N_3	= 42 = 14,33 %	14,35	—
	293 100,00		

Einwirkung von Oxalessigäther auf das m. Nitrobenzenylamidin.

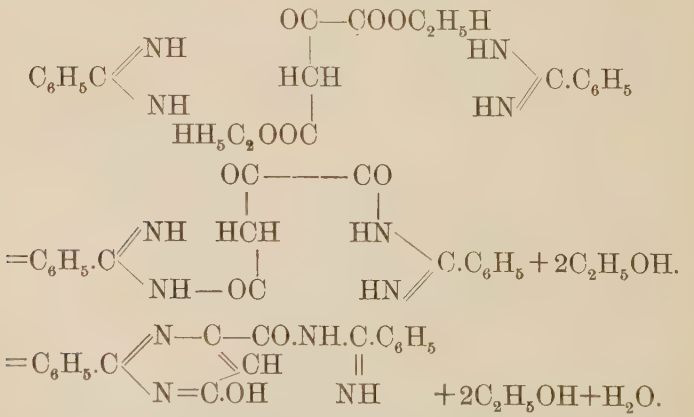
Die Einwirkung von Oxalessigäther auf Amidine ist noch interessanter als diejenige der bisher ange-

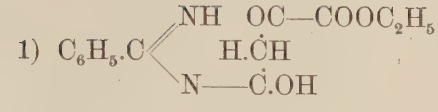
wandten Säureäther, weil dabei verschiedene Körper entstehen können.

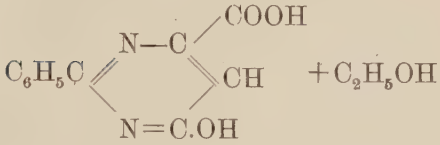
So hat Pinner zum Beispiel aus Oxalessigäther und Benzamidin zwei verschiedene Substanzen erhalten: Aethoxalylacetylbenzamidin und das Amidid der Phenyloxypyrimidincarbonsäure. Ersteres entsteht unter Abspaltung von Alkohol in folgender Weise:

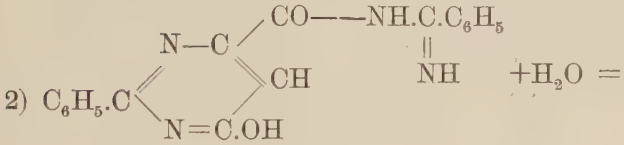


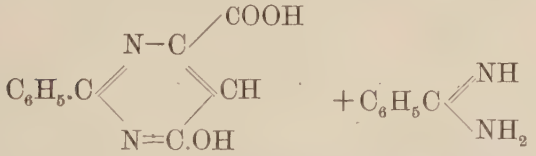
Die Entstehung des Amidids lässt sich in der Weise erklären, dass 2 Moleküle Benzamidin unter Abspaltung von Alkohol in Reaktion treten. Bei diesem Zwischenprodukt findet unter Austritt von Wasser Ringschliessung statt:





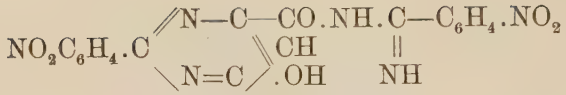






Beide Zwischenprodukte sind bis jetzt nur beim Benzamidin beschrieben worden. Bei anderen Amidinen z. B. Acetamidin, Propionamidin, Furfuramidin, p. Tolenylamidin, Phenylacetamidin, p. Aethoxylbenzamidin und β Naphtamidin ist zwar immer die entsprechende Carbonsäure, von den Zwischenprodukten jedoch nur eins oder keines isoliert worden.

Beim Zusammenstehenlassen einer möglichst koncentrierten Lösung von salzsaurem m. Nitrobenzenylamidin mit der berechneten Menge Natronlauge und Oxalessigäther scheidet sich am Boden des Gefässes eine anfangs ölige, später feste krystallinische Schicht ab. Dieselbe wird abfiltriert, mit Aceton gewaschen, darauf aus heissem Wasser mehrmals umkrystallisiert. So werden prachtvolle weisse glänzende Nadeln erhalten, welche das Amidid der m. Nitrobenzenyloxypyrimidincarbonsäure darstellen.



Analyse:

1) 0,1142 gr. Subst. gaben bei $t = 20^0$, $B =$ 747 mm . . 18,6 ccm $N = 18{,}30\ ^0/_0$ N.

2) 0,1310 gr. Subst. gaben bei $t = 17^0$, $B =$ 747 mm . : . 20,7 ccm $N = 18{,}02\ ^0/_0$ N.

3) 0,1132 gr. Subst. gaben bei $t = 19^0$, $B =$ 742 mm, . . . 18,1 ccm $N = 17{,}93\ ^0/_0$ N.

Formel $C_{18}H_{18}O_9N_6 = C_{18}H_{12}N_6O_6 + 3\ H_2O$

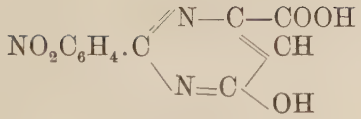
Theorie	Versuch		
	I	II	III
18,18 % N	18,30	18,02	17,93

Der Körper verliert beim Liegen an der Luft sowohl wie im Exsiccator bald seinen Glanz und seine Farbe. Er zersetzt sich, wie schon aus den Stickstoffbestimmungen ersichtlich ist.

Um aus dem Amidid die Carbonsäure zu erhalten, wurde das Reaktionsprodukt und zwar nicht nur der aus der koncentrierten Lösung ausgeschiedene Krystallkuchen, sondern auch die Mutterlauge desselben, mit Natronlauge versetzt, einen Tag lang stehen gelassen und darauf mit Salzsäure angesäuert, wodurch ein grauer amorpher Niederschlag entsteht. Da derselbe in allen bekannten Lösungsmitteln sich als unlöslich zeigte, wurde er einige Male in verdünnter Natronlauge gelöst, durch Ansäuern mit Salzsäure ausgefällt und sorgfältig gewaschen. Der Schmelzpunkt lag bei 260°. Die Analyse zeigte, dass die

m.Nitrobenzenyloxypyrimidincarbonsäure

vorlag.



Analyse:

1) 0,1914 gr. Subst. gaben bei $t = 18^0$, $B = 751$ mm $= 26{,}2$ ccm $N = 15{,}62\,^0/_0$ N.

2) 0,1504 gr. Subst. gaben bei $t = 17^0$, $B = 748$ mm 20,9 mm $N = 15{,}87^0/_0$ N.

3) 0,1560 gr. Subst. gaben 0,2898 gr. $CO_2 = 50{,}66^0/_0$ C und 0,0420 gr. $H_2O = 2{,}99^0/_0$ H.

Formel $C_{11}H_7O_5N_3$

	Theorie		Versuch		
			I	II	III
C_{11}	= 132	= $50{,}57^0/_0$	—	—	50,66
H_7	= 7	= $2{,}68^0/_0$			2,99
O_5	= 80	= $30{,}66^0/_0$	—	—	—
N_3	= 42	= $16{,}09^0/_0$	15,62	15,87	—

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf salzsaures m. Nitrobenzenylamidin.

Wird salzsaures m. Nitrobenzenylamidin mit der äquivalenten Menge trocknen Natriumacetats vermischt, die fünffache Menge Essigsäureanhydrid zugefügt und die Masse 10-15 Minuten am Rückflusskühler gekocht, so scheidet sich eine gelbe Krystallmenge ab. Aus diesem Reaktionsprodukt lässt sich das Kyanidin dadurch gewinnen, dass man Wasser hinzufügt, um Chlornatrium u. s. w. aufzulösen, und den in kaltem Wasser unlöslichen Teil erst mit Wasser auskocht und dann aus Alkohol umkrystallisiert. Im Wasser löst sich eine kleine Menge des nebenher entstandenen m. Ni-

trobenzoylacetamid, während das Methyl-Di-Metanitrophenylkyanidin in Wasser so gut wie unlöslich ist.

m.Nitrobenzoylacetamid.

$NO_2.C_6H_4.CO.NH(C_2H_3O)$

Es krystallisiert in gelblich weissen Nadeln, welche in heissem Wasser, in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton, Säuren und Alkalien löslich sind und bei 198° schmelzen.

Analyse.

1) 0,1566 gr. Subst. gaben bei $t = 15°$, $B = 762$ mm. 18 ccm $N = 13{,}49\%$ N.

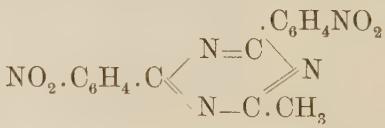
2) 0,1224 gr. Subst. gaben bei $t = 17°$, $B = 760$ mm . . 14,2 ccm $N = 13{,}46\%$ N.

3) 0,1757 gr. Subst. gaben 0,3348 gr. CO_2 = 51,96% C und 0,0627 gr. $H_2O = 3{,}96\%$ H.

Formel = $C_9H_8O_4N_2$

	Theorie		Versuch.		
			I	II	III
C_9 =	108 =	51,92%	—	—	51,96
H_8 =	8 =	3,85%	—	—	3,96
O_4 =	64 =	30,77%	—	—	—
N_2 =	28 =	13,46%	13,49	13,46	—
	208	100,00			

Das Methyl-Di-Metanitrophenyl-Kyanidin



krystallisiert in gelbbraunen Nadeln, die bei 185° schmelzen.

Analyse:

1) 0,2018 gr. Subst. gaben bei t = 23°, B = 760 mm 37,3 ccm N = 20,83 % N.

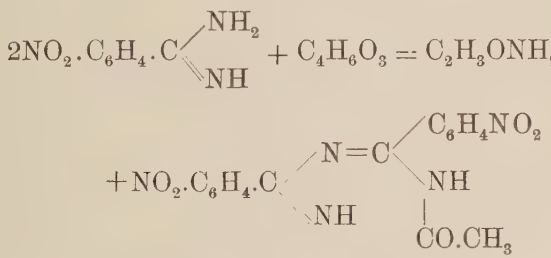
2) 0,1228 gr. Subst. gaben 0,2555 gr. CO_2 = 56,74 % C und 0,0391 gr. H_2O = 3,532 % H.

Formel $C_{16}H_{11}O_4N_5$

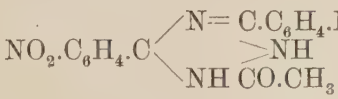
	Theorie			Versuch	
				I	II
C_{16}	= 192	= 56,97		—	56,74
H_{11}	= 11	= 3,26		—	3,53
O_4	= 64	= 19,00		—	—
N_5	= 70	= 20,77		20,83	—
	337	100,00			

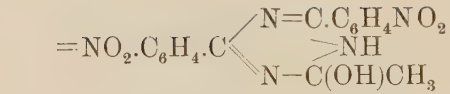
Der chemische Vorgang bei dieser Reaktion ist folgender:

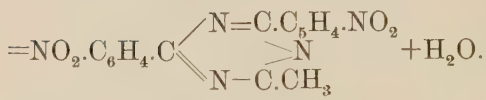
Aus 2 Molekülen des Amidins tritt zuerst ein Molekül Ammoniak aus, und es entsteht eine Acetylverbindung des m. Nitrobenzenylimidins, daneben Acetamid und Wasser.



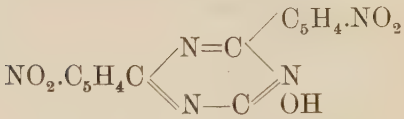
Darauf findet unter Ringschliessung und nochmaliger Wasserabspaltung die Bildung des Kyanidins statt.







Di-Metanitrophenyl-Oxykyanidin



Fügt man zu einer Lösung von salzsaurem m.Nitrobenzenylamidin die doppelte berechnete Menge Natronlauge und unter beständigem Schütteln allmählich in Toluol gelöstes Chlorkohlenoxyd, so erfolgt bei jedem Zusatz die Ausscheidung einer weissen Krystallmasse. Dieselbe lässt sich nach dem Abfiltrieren durch Waschen mit verdünntem Alkohol vom Toluol befreien, leider aber nicht durch Umkrystallisieren völlig reinigen, da sie sich in den meisten Lösungsmitteln gar nicht und nur spurenweis in grossen Mengen von Wasser, Alkohol oder Aceton löst. Die beim Erkalten gewonnene schleimige Ausscheidung besteht, wie unter dem Mikroskop zu erkennen ist, aus kleinen feinen Nadeln. Da sich also dem Reinigen des Körpers grössere Schwierigkeiten entgegenstellten, musste das Rohprodukt nach dem Zerreiben nur mit Wasser und Alkohol gewaschen und analysiert werden. Es schmilzt bei 238—240°.

Analyse:

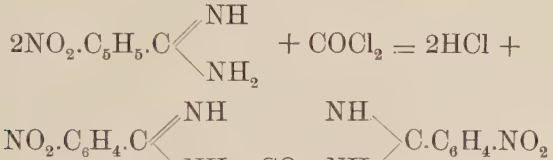
1) 0,1138 gr. Subst. gaben bei t = 15°, B = 770 mm 19.3 ccm N = 20,13 % N.

2) 0,1049 gr. Subst. gaben bei t= 17 °, B = 768 mm . . . 18,1 ccm N = 20,24 % N.

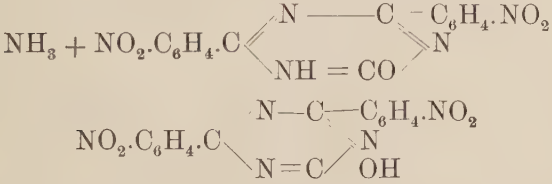
Formel $C_{15}H_9O_5N_5$

Theorie	Versuch	
	I	II
20,64 % N	20,13	20,24

Bei dieser Reaktion entsteht zunächst der Harnstoff des Amidins:



aus welchem sich Ammoniak abspaltet



m.Nitrobenzenylamidinurethan.

Eine Lösung von einem Molekül salzsauren m.Nitrobenzenylamidins wird mit 2 Molekülen Natronlauge und einem Molekül Chlorkohlensäureäther in kleinen Anteilen und unter lebhaftem Schütteln versetzt. Dabei erfolgt die Ausscheidung eines weissen Krystallbreies, welcher abfiltriert, mit kaltem Alkohol abgespült und mehrere Male aus heissem Weingeist umkrystallisiert wird. Das m.Nitrobenzenylamidinurethan schmilzt bei

164°, löst sich in Alkohol, in Säuren, schwer in heissem Aether, Aceton, Benzol, Chloroform, nicht in Wasser oder Alkalien.

Analyse.

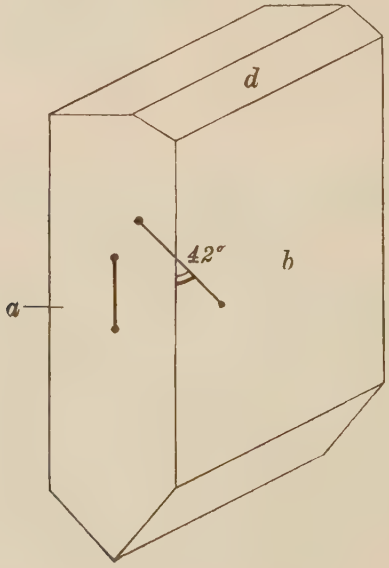
1) 0,2006 gr. Subst. gaben bei t = 19°, B = 763 mm 31,2 ccm N = 17,95 % N.

2) 0,2204 gr. Subst. gaben 0,4082 gr. CO_2 = 50,51 % C und 0,0927 gr. H_2O = 4,672 H.

Formel $C_{10}H_{11}O_4N_3$

	Theorie		Versuch	
			I	II
C_{10}	120	50,63 %	—	50,51
H_{11}	11	4,64 %	—	4,67
O_4	64	27,01 %	—	—
N_3	42	17,72 %	17,95	
	237	100,00		

Das m.Nitrobenzenylamidinurethan bildet Prismen bis zu 1,5 cm Länge, bis 2 mm Dicke, aber von nur



sehr geringer Breite. Sie erweisen sich als monoklin und werden begrenzt von den beiden Pinakoiden

a = ∞ P ∞ (100)
b = ∞ P ∞ (010) und einem
Klinodoma d = ∞ P ∞ (011)

a : b=90° (Schimmermessung) Kante d/d : a=98°30′ (mit dem Fadenkreuz des Mikroskops gemessen), mit

0 P : ∞ P ∞ = 98°30′.

Auslöschung auf ∞ P ∞ parallel den vertikalen Kanten auf ∞ P ∞ unter 42° gegen letztere.

Parallel 0 P sind die Krystalle leicht spaltbar.

Die Entstehung des Körpers zeigt die Gleichung,

$$NO_2.C_6H_4.C\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}HCl + 2NaOH + COCl(OC_2H_5)$$

$$= NO_2.C_6H_4.C\begin{matrix}NH\\NH.CO_2C_2H\end{matrix} + 2NaCl + 2H_2O.$$

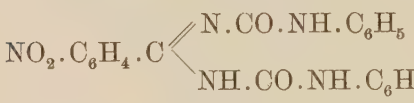
Einwirkung von Phenylcyanat auf m.Nitrobenzenylamidin.

Phenylcyanat, tropfenweis und unter beständigem Schütteln zu einer wässrigen Lösung von salzsaurem m.Nitrobenzenylamidin und der äquivalenten Menge Natronlauge zugesetzt, bringt einen gelblichen Niederschlag hervor, welcher sogleich zerrieben, abfiltriert und mit wässriger Amidinlösung bis zum Verschwinden des Phenylcyanatgeruches gewaschen wird. In warmem Alkohol löste er sich schwer auf. Beim Erkalten kamen sofort weisse Nadeln heraus, welche durch Filtration von der gelblichen Mutterlauge getrennt und mit kaltem Alkohol abgespült wurden. Bei längerem Stehen der gelben Mutterlauge schieden sich schöne gelbe Prismen aus. Ein Gemisch beider Körper

kann jedoch auch sofort aus der alkoholischen Lösung durch Wasserzusatz ausgefällt werden.

Die zuerst erhaltenen feinen weissen Nadeln, die parallel ihrer Längsrichtung auslöschen, sind das m.Nitrobenzenyldiphenyldiureïd

m.Nitrobenzenyldiphenyldiureïd.



Analyse.

1) 0,0592 gr. Subst. gaben bei t = 17°, B = 764 mm, 9 ccm N = 17,73% N.

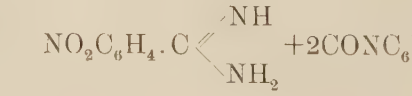
2) 0,1120 gr. Subst. gaben bei t = 15°, B = 766 mm, 16,7 ccm N = 17,60% N.

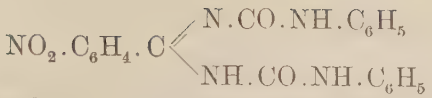
3) 0,1362 gr. Subst. gaben 0,3110 gr. CO_2 = 62,27% C und 0,0516 gr. H_2O = 4,20% H.

Formel $C_{21}H_{17}O_4N_5$

	Theorie		Versuch		
			I	II	III
C_{21}	= 252	= 62,53 %	—	—	62,27
H_{17}	= 17	= 4,21 %	—	—	4,20
N_5	= 70	= 17,37 %	17,73	17,60	–
O_4	= 64	= 15,89 %	—	—	—
	403	100,90			

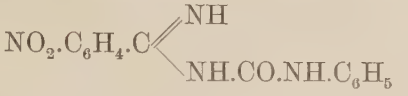
Das m.Nitrobenzenyldiphenyldiureïd ist unlöslich in Wasser, löst sich leicht in Alkohol und Aceton, schwierig in Aether, Benzol, Chloroform und schmilzt bei 173°. Seine Entstehung veranschaulicht die Gleichung:





Der andere Körper, welcher aus koncentrierteren alkoholischen Lösungen in schönen gelben Prismen herauskommt, ist das

m.Nitrobenzenylmethylphenylureid



Analyse.

1) 0,1465 gr. Subst. gaben bei t = 21°, B = 759 mm 26,2 ccm N = 20,33% N.

2) 0,1485 gr. Subst. gaben bei t = 21°, B = 758 mm 26,6 ccm N = 20,33% N.

3) 0,1078 gr. Subst. gaben bei t = 19°, B = 758 mm 19,1 ccm N = 20,31% N.

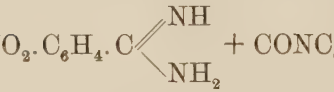
4) 0,2245 gr. Subst. gaben 0,4891 gr. CO_2 = 59,41% C und 0,0838 gr. H_2O = 4,14% H.

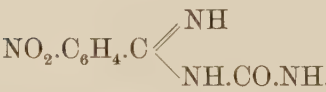
Formel $C_{14}H_{12}O_3N_4$

	Theorie				Versuch	
			I	II	III	IV
C_{14} =	168 =	59,15				
H_{12} =	12 =	4,23	—	—	—	59,41
O_3 =	48 =	16,90	—	—	—	4,14
N_4 =	56 =	19,72	20,33	20,33	20,31	—
	284	100,00				

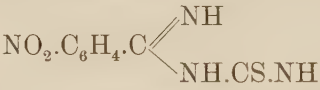
Das m.Nitrobenzenylphenylureïd bildete rhombische, prismatische Kryställchen, tafelförmig nach ∞ P ∞ gestreift und wenig durchsichtig mit grader oder sehr flach domatischer Endigung. Es löst sich nicht in Wasser, Säuren und Alkalien, dagegen leicht in Alkohol und Aceton, während es in Aether, Benzol und Chloroform nur schwierig in Lösung geht. Es schmilzt bei 157°.

Gebildet ist es nach der Gleichung:





m.Nitrobenzenylamidinphenylthioharnstoff.



Wenn man auf salzsaures m.Nitrobenzenylamidin in alkoholischer Lösung Phenylsenfoel unter Zusatz der berechneten Menge Natronlauge reagieren lässt, so beginnen nach einigen Stunden ausserordentlich feine, tief orangefarbene Nädelchen sich auszuscheiden, die sehr lebhaft polarisieren und parallel auslöschen. Dieselben werden aus Alkohol umkrystallisiert und durch die Analyse als der m.Nitrobenzenylamidinphenylthioharnstoff nachgewiesen.

Analyse.

1) 0,1903 gr. Subst. gaben bei t = 18 °, B=752 mm 30,9 ccm N = 18,55 % N.

2) 0,1855 gr Subst. gaben 0,3774 gr CO_2 = 55,49 % C und 0,0700 gr H_2O = 4,19 % H.

Formel: $C_{14}H_{12}O_2N_4S$

Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{14}	= 168 = 56 %	—	55,49
H_{12}	= 12 = 4 %	—	4,19
O_2	= 32 = 10,67 %	—	—
N_4	= 56 = 18,66 %	18,55	—
S	= 32 = 10,67 %	—	—
	300 100,00		

Der m.Nitrobenzenylamidinphenylthioharnstoff entsteht demnach folgendermassen:

$$NO_2.C_6H_4.C\begin{matrix}NH\\ \diagup\\ \diagdown\\ NH_2\end{matrix} + CSNC_6H_5$$

$$= NO_2.C_6H_4.C\begin{matrix}NH\\ \diagup\\ \\ NH.CS.NH.C_6H_5\end{matrix}$$

Er löst sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol, Aether, Aceton, weniger in Benzol und Chloroform und schmilzt bei 169—170°.

m.Nitrobenzenylamidinallylthioharnstoff.

$$NO_2.C_6H_4.C\begin{matrix}NH\\ \diagup\\ \diagdown\\ NH.CS.NH.C_3H_5\end{matrix}$$

Lässt man in möglichstkoncentrierter alkoholischer Lösung salzsaures m.Nitrobenzenylamidin, Kalihydrat und Allylsenföl in Reaktion treten, so wird die anfangs klare gelbe Lösung nach wenigen Stunden rot und trübt sich später unter langsamer Abscheidung eines rotbraunen Pulvers. Dieses wurde zur Entfernung des noch anhaftenden Allylsenföles mit verdünntem Alkohol wiederholt ausgekocht und gewaschen. Es erwies sich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln als unlöslich, konnte deshalb nicht umkrystallisiert werden und daher auch bei der Analyse keine gut stimmenden Zahlen geben.

Mit Natrium zusammengeschmolzen gab der wässrige, filtrierte Auszug sowohl auf einer blanken Silbermünze einen schwarzen Fleck von Schwefelsilber als auch auf Zusatz von Nitroprussidnatrium tief blauviolette Färbung, welche allmählich wieder verschwand.

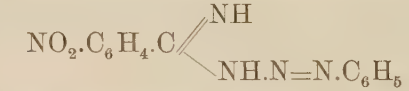
Analyse.

0,1207 gr. Subst. gaben bei $t = 19^0$, $B = 757$ mm 22,7 ccm $N = 21{,}84\ \%$ N.

Formel $C_{11}H_{12}O_2N_4S$

	Theorie			Versuch
C_{11}	= 132	= 50	% =	—
H_{12}	= 12	= 4,55	%	—
O_2	= 32	= 12,12	%	—
N_4	= 56	= 21,21	%	21,84
S	= 32	= 12,12	%	
	264	100,00		

m.Nitrobenzenylamidindiazobenzol.



Diese Diazoverbindung gewinnt man, wenn zu einer Lösung von Diazobenzolchlorid die berechnete Menge salzsaures m. Nitrobenzenylamidin in wässriger Lösung zugegossen und mit Natronlauge neutralisiert wird. Der entstehende ockerfarbige Niederschlag wurde abgesaugt und etwas mit Wasser und Alkohol gewaschen. Aus heissem Benzol krystallisierten derbe Prismen des m. Nitrobenzenylamidindiazobenzols.

Analyse.

0,1029 gr. Subst. gaben bei $t = 22^0$, $B = 759$ mm 23,5 ccm $N = 25{,}83^0/_0$ N.

Formel $C_{13}H_{11}O_2N_5$

	Theorie			Versuch
C_{13}	= 156	=	57,99	—
H_{11}	= 11	=	4,09	—
O_2	= 32	=	11,90	—
N_5	= 70	=	26,02	25,83
	269		100,00	

Die Entstehung des m.Nitrobenzenylamidindiazobenzols veranschaulicht die Gleichung:

$$C_6H_5.N{=}NCl + NO_2.C_6H_4.C\begin{matrix}\nearrow NH \\ \\ \searrow NH_2\end{matrix} \quad HCl + 2NaOH$$

$$NO_2.C_6H_4.C\begin{matrix}\nearrow NH \\ \\ \searrow NH.N = N.C_6H_5\end{matrix} + 2NaCl + 2H_2O$$

Diese Verbindung löst sich in Wasser, Aceton, leicht in Alkohol, schwierig jedoch in heissem Benzol. Sie schmilzt und zersetzt sich bei 160°.

Grosses Interesse bot nun der Versuch, obige Nitroverbindungen durch Reduktion in die entsprechenden Amidoverbindungen überzuführen.

Anfangs wurde auf salzsaures m.Nitrobenzenylamidin, welches in konc. Salzsäure gelöst war, Zinn oder Zink einwirken gelassen. Dabei findet jedoch eine so heftige Reaktion statt, dass das zunächst sich bildende salzsaure m.Amidobenzenylamidin seinerseits teilweise zersetzt wird und dunkelgefärbte, schmierige Produkte resultieren.

Günstigere Resultate erzielt man bei Anwendung von Zinnchlorür und Salzsäure. Aber auch hierbei ist besondere Vorsicht und Sorgfalt notwendig.

Die besten Resultate wurden erhalten, wenn etwas mehr als 3 Moleküle Zinnchlorür in 6 Molekülen koncentrierter heisser Salzsäure gelöst und nach dem Erkalten das salzsaure m.Nitrobenzenylamidin ganz allmählich in kleinen Portionen eingetragen wurden, so dass eine erhebliche Erwärmung nicht eintreten konnte. Nach einiger Zeit scheidet sich das Zinndoppelsalz der Base aus koncentrierten Lösungen in farblosen Nadeln aus, die sich in Wasser leicht lösen

Es wurde die Lösung mit Wasser verdünnt, durch Schwefelwasserstoff das Zinn ausgefällt und die abfiltrierte klare Lösung, sobald eine Probe mit Schwefelwasserstoff keine Reaktion mehr gab, auf dem Wasserbade bis zur Trockne verdampft, der Rückstand in Alkohol gelöst und durch Zusatz von Aether auskrystallisieren gelassen.

Die Analyse ergab, dass das salzsaure Salz einer zweisäurigen Base mit einem Molekül Krystallwasser entstand, nämlich

Salzsaures m.Amidobenzenylamidin

$$NH_2.C_6H_4.C\begin{matrix}=NH\\ -NH_2\end{matrix} \quad (HCl)_2 + H_2O$$

Dasselbe ist in Wasser, Alkohol und Säuren leicht löslich, löst sich ferner in Alkalien, schwer in Aceton, gar nicht in Aether, Benzol und Chloroform. Es schmilzt und zersetzt sich bei 260°.

Das salzsaure m.Amidobenzenylamidin bildet bis 1 cm lange, sehr dünne prismatische Kryställchen, die an den Endigungen pfriemförmig verlaufen.

Bestimmte Formen konnten nicht erkannt werden. Die Auslöschung jedoch ist parallel der Längsrichtung der Prismen, was auf die Zugehörigkeit dieser Krystalle zu einem der rechtwinkligen Systeme (wahrscheinlich zu dem rhombischen) anzeigt. Da nun das salzsaure m.Nitrobenzenylamidin, wie oben erwähnt, rhombisch krystallisierte, so wirkte also der Uebergang der Nitrogruppe in die Amidogruppe scheinbar nicht auf das Krystallsystem dieser Verbindung ein.

Krystallwasserbestimmung:

Durch längeres Erhitzen des Salzes auf 100° bis 110° bis zum konstanten Gewicht wurde der Wasser-

verlust in Procenten festgestellt und auf das Molekül berechnet.

1) 0,4216 gr. Subst. hinterliessen 0,3860 gr. Subst. = 91,6%; Wasserverlust also 8,4%.

2) 0,7317 gr. Subst. hinterliessen 0,6708 gr. Subst. = 917%; Wasserverlust = 8,3%.

Formel: $NH_2.C_6H_4.CN_2H_3(HCl)_2 + H_2O$

Theorie	Versuch	
	I	II
7,97% H_2O	8,4	8,3

Analyse des von Krystallwasser befreiten Salzes:

1) 0,1480 gr. Subst. gaben bei t=19°, B=763 mm 25,9 ccm N=20,20% N.

2) 0,0944 gr. Subst. gaben 0,1286 gr. AgCl = 33,89% Cl.

3) 0,1072 gr. Subst. gaben 0,1481 gr. AgCl = 34,14% Cl.

4) 0,1572 gr. Subst. gaben 0,2309 gr. CO_2 = 40,05% C und 0,0756 gr. H_2O=5,34%H.

Formel $C_7H_{11}N_3Cl_2$

Theorie	Versuch			
	I	II	III	IV
C_7 = 84 = 40,38	—	—	—	40,05.
H_{11} = 11 = 5,30	—	—	—	5,34.
N_3 = 42 = 20,19	20,20	—	—	—
Cl_2 = 71 = 34,13	—	33,89	34,13	—

Platindoppelsalz des salzs. m.Amidobenzenylamidins

$$NH_2.C_6H_4.C\begin{matrix}NH\\ \diagup\\ \diagdown\\ NH_2\end{matrix} (HCl)_2Pt.Cl_4 + 2H_2O$$

Aus einer koncentrierten wässrigen Lösung des salzsauren m. Amidobenzenylamidins krystallisiert auf Zusatz von Platinchloridlösung die Doppelverbindung obiger Zusammensetzung in derben Prismen (Blättchen)

sofort, aus verdünnten Lösungen dagegen in dünneren Prismen (Nadeln) aus. Dieselben brechen das Licht doppelt, enthalten 2 Moleküle Krystallwasser und verkohlen beim Erhitzen ohne zu schmelzen.

Das Platinsalz verliert bei 98°—100° nur ein Molekül Wasser, das zweite giebt es nur bei langem Erhitzen auf circa 125°—130° ab. Im wasserfreien Zustande zeigt es jedoch das Bestreben aus der Luft wieder etwas Wasser anzuziehen, weshalb es auch erklärlich ist, dass die Platinbestimmung des bei 130° getrockneten Salzes nicht besonders scharf ausfiel.

Krystallwasserbestimmung:

0,4634 gr. Subst. hinterliessen beim Erhitzen auf 130° 0,4322 gr. Subst. = 93,22 %; Wasserverlust also = 6,78 %.

Formel $NH_2.C_6H_4.CN_2H_3(HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$

Theorie	Versuch
6,21 % H_2O	6,78 %

Folgende Analysen bestätigen gleichfalls die Richtigkeit obiger Formel:

Analyse des bei 130° getrockneten Salzes.

1) 0,1492 gr. Subst. hinterliessen beim Glühen 0,0528 gr. Pt = 35,38 %.
2) 0,1732 gr. Subst. gaben 0,2724 gr. AgCl = 38.91 % Cl.
3) 0.1580 gr. Subst. gaben bei t = 20°, B = 752 mm. 10,9ccm N = 7,80 % N.

Formel $C_7H_{11}N_3PtCl_6$

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C_7	= 84	= 15,44 %	—	—	—
H_{11}	= 11	= 2,03 %	—	—	—
N_3	= 42	= 7,72 %	—	—	7,80
Pt	= 194	= 35,66 %	35,38	—	—
Cl	213	39.15 %	—	38,91	—
	544	100,00			

Eine Platinbestimmung des bei etwa 98°—100° getrockneten Salzes bewies, dass bei dieser Temperatur nur ein Molekül Wasser fortgeht:

0,1118 gr. Subst. hinterliessen beim Glühen 0,0386 gr. Pt. = 34,52% Pt.

Formel $C_7H_{11}N_3PtCl_6 + H_2O$

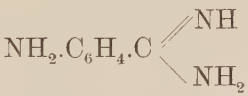
Theorie	Versuch
34,51% Pt.	34,52.

Von der nur an der Luft getrockneten, also krystallwasserhaltigen Verbindung dagegen hinterliessen 0,1096 gr. beim Glühen 0,0366 gr. Pt. = 33,39%.

Formel $C_7H_{11}N_3PtCl_6 + 2H_2O$

Theorie	Versuch
33,44	33,39

Versuch zur Darstellung des freien m. Amidobenzenylamidins.



Salzsaures m. Amidobenzenylamidin wurde in wässriger Lösung mit Natronlauge versetzt. Die dadurch frei gewordene Base scheidet sich jedoch nicht wie beim m. Nitrobenzenylamidin ölig ab, sondern bleibt in Lösung.

Mit Aether oder Petroleumaether liess sich nichts, mit Benzol oder Chloroform nur äusserst wenig ausziehen. Die freie Base lässt sich aber aus der concentrierten stark alkalischen Flüssigkeit mit Aceton ausschütteln. Wird die Acetonlösung mit Kaliumcarbonat getrocknet, so bleibt nach dem Verjagen des Lösungsmittels eine gelbbraune ölige Flüssigkeit zurück, welche unter dem Exsiccator zwar dicker wird, aber nicht krystallisiert. Ein Teil wurde beim Erwärmen im Trockenschrank fest, war aber so hygroskopisch

dass er an der Luft wieder zerfloss. Er färbt rotes Lackmuspapier intensiv blau.

Da auf diese Weise ein analysierbares Produkt nicht gewonnen werden konnte, wurde folgender Versuch gemacht. Salzsaures m.Amidobenzenylamidin wurde in absolutem Alkohol gelöst, mit alkoholischer Kalilauge versetzt, vom ausgeschiedenen Chlorkalium abfiltriert und das Filtrat verdunstet.

Es resultierte auch da wieder ein dickes gelbbraunes Oel, welches bei vorsichtigem, gelindem Erwärmen fest wurde, aber an der Luft wieder zerfloss.

Da man auch bei diesem Versuch ein nicht analysierbares Produkt erhielt, wurde ein Teil des aus Aceton gewonnenen Körpers mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt, wobei sich das Platindoppelsalz des Amidobenzenylamidins von der oben angegebenen Zusammensetzung ausschied.

Analyse.

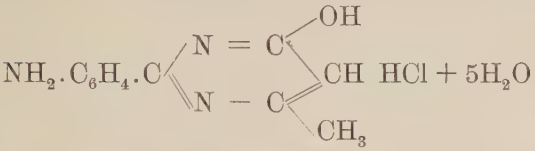
0,1364 gr Subst. hinterliessen beim Glühen 0,0456 gr Pt.=33,42% Pt.

Formel: $NH_2.C_6H_4.C.N_2H_3(HCl)_2PtCl_4+2H_2O$

Theorie	Versuch
33,44	33,42

Hieraus geht hervor, dass das freie Amidobenzenylamidin in der That zu isolieren ist, dass es ein sehr hygroskopischer fester Körper und, wie schon bei seinem salzsauren Salz erwähnt wurde, eine starke zweisäurige Base ist.

Salzsaures m. Amidobenzenylmethyloxypyrimidin.



Zur Darstellung dieses Körpers wurde in derselben Weise verfahren, wie bei der Gewinnung des salzsauren m. Amidobenzenylamidins. Man löst drei Moleküle Zinnchlorür in 6 Molekülen konc. Salzsäure und setzt zu der kalten Lösung nach und nach kleine Mengen von m. Nitrobenzenylmethyloxypyrimidin. Nach mehrstündigem Stehen scheidet sich auch hierbei das Zinndoppelsalz in farblosen Nadeln aus. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff wurde das Zinn entfernt, das Filtrat eingedampft, der Rückstand aus Alkohol-Aether umkrystallisiert, woraus das salzsaure m. Amidobenzenylmethyloxypyrimidin in rötlichen Krystallen gewonnen wurde, die einen lanzettförmigen Umriss zeigten und einem schiefwinkligen System angehörten. Es enthält 5 Moleküle Krystallwasser.

Krystallwasserbestimmung.

Das Krystallwasser lässt sich erst bei 140°-150° vollständig entfernen und die völlig entwässerte Substanz zeigt sich bei gewöhnlicher Temperatur hygroskopisch.

0,6728 gr. Subst. hinterliessen 0,4873 gr. = 72,42 %; der Wasserverlust = 27,58%.

Formel $C_{11}H_{11}ON_3HCl + 5H_2O$

Theorie	Versuch
27,78% H_2O	27,58.

Analyse des wasserfreien Salzes:

1) 0,1443 gr. Subst. gaben 0,0891 AgCl = 15,24% Cl.

2) 0,1744 gr. Subst. gaben bei $t = 15^0$, $B = 768$ mm. 26,4 ccm $N = 17,91\%$ N.

3) 0,1679 gr. Subst. gaben 0,3405 gr. $CO_2 = 55,30\%$ C und 0,0771 gr. $H_2O = 5,10\%$ H.

Formel $C_{11}H_{12}ON_3Cl$

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C_{11}	= 132	= 55,58	—	—	55,30
H_{12}	= 12	= 5,06	—	—	5,10
O	= 16	= 6,74	—	—	—
N_3	= 42	= 17,68	—	17,91	—
Cl	= 35,5	= 14,94	15,24	—	—
	237,5	100,00			

Als Kontrollversuch wurde noch eine Stickstoffbestimmung des krystallwasserhaltigen Salzes gemacht, welche ebenfalls die Richtigkeit der Formel bestätigte:

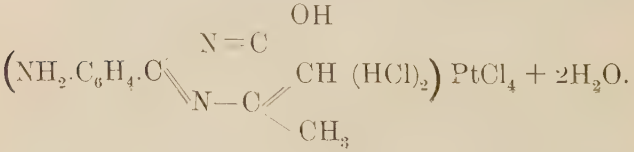
0,1664 gr. Subst. gaben bei $t = 21^0$, $B = 759$ mm 18,8 ccm $= 12,84\%$ N.

Formel $C_{11}H_{11}ON_3HCl + 5H_2O$

Theorie:	Versuch:
12,82	12,84.

Das salzsaure m. Amidobenzenylmethyloxypyrimidin löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Säuren und Alkalien, nicht in Aether und nur spurenweis in Aceton, Benzol oder Chloroform. Es schmilzt und zersetzt sich bei 265°.

Platindoppelsaz des salzsauren m. Amidobenzenylmethyloxypyrimidin.



Wiederholt wurde versucht, eine wässrige Lösung des salzsauren m.Amidobenzenylmethyloxypyrimidin so koncentriert wie möglich herzustellen, um dann durch Zusatz einiger Tropfen Salzsäure und Platinchlorid ein Platinsalz auszufällen. Immer krystallisierte letzteres erst nach mehrtägigem Stehen in zu grossen Büscheln vereinigten Nadeln mit 2 Molekülen Krystallwasser heraus. Es verliert bei 110° erst ein Molekül seines Krystallwassers, den Rest erst bei 130—140°.

Analysen: 0,1445 gr. lufttrockenen Salzes hinterliessen beim Glühen 0,0434 gr. Pt= 30,03% Pt.

$C_{11}H_{11}N_3O(HCl)_2PtCl_4+2H_2O$.

Theorie	Versuch
30,03	30,03.

2) 0,1278 gr. des bei 100°—110° bis zum konstanten Gewicht getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen 0,0394 gr. Pt. = 30,84%.

$C_{11}H_{11}N_3O\ (HCl)_2\ +\ H_2O$

Theorie.	Versuch.
30,89.	30,84.

3) Das bei 100°—110° erhitzte Salz wurde noch mehrere Stunden lang einer Temperatur von 130°—140 ausgesetzt. Dabei verloren 0,2418 gr. Subst. . . . 0,0067 gr. Subst = 2,78%.

$C_{11}H_{11}N_3O(HCl)_2Pt.Cl_4 + H_2O$

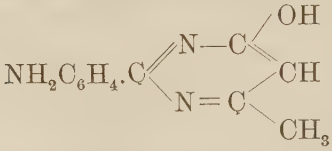
Theorie.	Versuch.
2,86% H_2O.	2,78.

0,1176 gr. dieses letzteren, wasserfreien Platinsalzes hinterliessen beim Glühen 0,0374 gr. Pt = 31,80% Pt.

$C_{11}H_{11}N_3O(HCl)_2Pt.Cl_4$

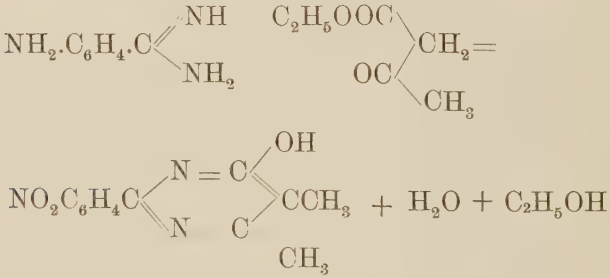
Theorie.	Versuch.
31,80% Pt.	31,80% Pt.

m.Amidobenzenylmethyloxypyrimidin.



Das m.Amidobenzenylmethyloxypyrimidin lässt sich selbstverständlich auch direkt aus dem salzsauren Amidobenzenylamidin nach der allgemeinen Methode darstellen.

Lösst man salzsaures m.Amidobenzenylamidin in wenig Alkohol, fügt die berechnete Menge alkoholischer Kalilauge hinzu, filtriert das Chlorkalium ab und lässt das Filtrat mit der berechneten Menge Acetessigester stehen, so scheiden sich warzenförmige krystallinische Massen ab. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol und Aether entstehen daraus gelbe, glänzende Nadeln von m.Amidobenzenylmethyloxyprimidin, die unter ca. 45° auslöschen. Folgende Gleichung giebt die stattgehabte Wechselwirkung wieder.



Analyse:

1) 0,0938 gr. Subst. gaben bei t=23°, B=758mm . . 7,7 ccm N=21,12% N.

2) 0,1036 gr, Subt. gahen eei t=22°, B=755 mm . . 19,2 ccm N=21,05% N.

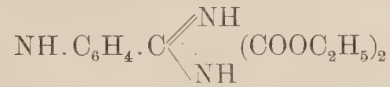
3) 0,1020 gr. Subst. gaben 0,2443 gr. CO_2=65,58% C und 0,0522 gr. H_2O=5,68% H.

Formel $C_{11}H_{11}N_3O$

	Theorie	Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.
C_{11}	= 132 = 65,67%	—	—	65,58
H_{11}	= 11 = 5,47%	—	—	5,68
N_3	= 42 = 20,90%	21,12	21,05	—
O	= 16 = 7,96%			
	201 100,00			

Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Chloroform, Aceton und Säuren. Von Alkalien wird es nicht, von Aether und Benzol nur in der Wärme aufgenommen. Es schmilzt bei 177°.

m. Amidobenzenylamidindiurethan.



Liess man zu einer Lösung von salzsaurem m. Amidobenzenylamidin und Natronhydrat unter Umschütteln Chlorkohlensäureäther zufliessen, so fand, wenn letzteres nicht allmählich und tropfenweise geschah, eine lebhafte Reaktion und starke Erwärmung statt. Kamen wässrige Lösungen zur Anwendung, so schied sich zuerst obenauf eine ölige Schicht ab, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrte. In alkoholischer Lösung blieb das Reaktionsprodukt anfangs gelöst. Bei eintretender Abkühlung jedoch schied es sich nadelförmig aus. Durch Umkrystallisation aus heissem Wasser erhält man kleine farblose Nadeln, welche bei 152—153° schmelzen und sich ausser in heissem Wasser oder Benzol leicht in Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform und in Säuren, schwer in Alkalien lösen.

Die Analyse bestätigte die Richtigkeit oben angegebener Zusammensetzung.

Analyse.

1) 0,1097 gr. Subst. gaben bei t = 23°, B = 760 mm 14,8 ccm N = 15,23% N.

2) 0,1062 gr. Subst. gaben bei t = 21°, B = 760 mm 14,2 ccm N = 15,16% N.

3) 0,1574 gr. Subst. gaben 0,3214 gr. CO_2 = 55,69% C und 0,0882 gr. H_2O = 6,10% H.

Formel $C_{13}H_{17}N_3O_4$

	Theorie		Versuch		
			I	II	III
C_{13}	= 156	= 55,91%	—	—	55,69
H_{17}	= 17	= 6,19%	—	—	6,10
N_3	= 42	= 15,05%	15,23	15,16	—
O_4	= 64	= 22,94%			
	279	100,00			

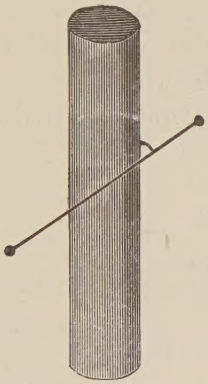
Nachtrag zum m. Amidobenzenylamidinacethan.

Das m. Amidobenzenylamidindiurethan krystallisiert in ausserordentlich zarten, dabei stark gestreiften und aggregierten prismatischen Kryställchen, von deren Formenumgrenzung sich nichts Bestimmtes aussagen lässt.

Die Auslöschungsrichtung bildet gegen die Prismenkanten einen Winkel von 25°—27°, womit die Zugehörigkeit der Krystalle zu einem der schiefwinkligen, dem monoklinen oder triklinen, Krystallsysteme sicher steht. Monoklin waren auch die Krystalle des m. Nitrobenzenylamidinurethan.

Es scheint als auch hier — wie schon beim salzsauren m. Amidobenzenylamidin hervorgehoben

wurde — der Uebergang der Nitro- in die Amidogruppe keinen Einfluss auf das Krystallsystem der Verbindungen zu haben.



m. Amidobenzenylamidindiazobenzol.

$$NH_2.C_6H_4.C\begin{matrix}NH\\ \diagdown\\ NH.N = N.C_6H_5\end{matrix}$$

Kanz analog der Darstellung des m. Nitrobenzenylamidindiazobenzols wurde zu Diazobenzolchloridlösung die äquivalente Menge einer wässrigen Lösung von salzsaurem m. Amidobenzenylamidin zugesetzt. Beim Neutralisieren mit Natronlauge fiel die erwartete Diazoverbindung mit gelber Farbe aus, nur von etwas dunklerem Farbenton als bei der korrespondierenden Nitroverbindung. Nach dem Absaugen und Abspülen des Niederschlages mit einer kleinen Menge von verdünntem Alkohol sollte der Körper umkrystallisiert werden. Dieses misslang jedoch, weil er sich zu leicht in Alkohol und Aceton, nicht in kaltem, wohl aber in heissem Wasser oder Benzol, meist jedoch unter sofortiger Zersetzung löste. Daher musste auch die Ana-

lyse von dem Rohprodukt ausgeführt werden. Eine Stickstoffbestimmung, welche hier massgebend ist, bestätigte die oben angebene Zusammensetzung.

Analyse.

0,1036 gr. Subst. gaben bei t = 23, B = 757 mm 24,6 ccm N = 29,02% N.

Formel $C_{13}H_{13}N_5$

	Theorie		Versuch
C_{13}	= 156 =	65,28	—
H_{13}	= 13 =	5,44	—
N_5	= 70 =	29,28	29,02

Diese Verbindung entstand also aus:

$$C_6H_5N = NCl + [C_6H_4NH_2.C(NH)NH_2 (HCl)_2 + 2H_2O] +$$

$$3\ NaOH = C_6H_4NH_2.C(NH)NH.N = N.C_6H_5 + 3\ NaCl + 5\ H_2O$$

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Königlichen Hochschule zu Berlin im Wintersemester 1892/93 begonnen und im folgenden Sommer-Semester zum Abschluss gebracht.

Es sei mir vergönnt, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. A. Pinner für seine freundliche Unterstützung und das mir stets gezeigte Wohlwollen herzlich zu danken.

Thesen.

I.

Die Valenz der Elemente kann nicht als konstant angesehen werden.

II.

Die Konstitution der organischen Sulfoverbindungen nötigt uns zu der Annahme der Vier- und Sechs-Wertigkeit des Schwefels.

III.

Aus dem grossen Werte, der sich für die Geschwindigkeit der Gasmoleküle aus der kinetischen Gastheorie ergiebt, lässt sich kein Einwand gegen die Wahrscheinlichkeit dieser Theorie herleiten.

Vita.

Natus sum Friedericus Julius Gustavus Kunze in vico Neubeesen Saxo-Borussiae anno huius saeculi LXIV ante diem sextum decimum Kalendas Julias patre Gustavo matre Paulina e gente Goedeke. Fidei addictus sum evangelicae.

Primordiis litterarum in scholis Neubeesen et Alsleben, quod est oppidum ad Salae ripas situm, imbutus operam litteris, quas dicunt reales, navavi. A. h. s. LXXXV scientiae pharmaceuticae me dedi, cui quinque per annos incubui.

Testimonio maturitatis munitus a. h. s. XC a viro ill. Hinschius tunc fasces academicos tenente inter cives universitatis Berolinensis receptus sum ibique per sex semestria studiis chemicis, botanicis, physicis, philosophicis incubui.

Viros audivi clarissimos E. du Bois-Reymond, Engler, Freund, Gabriel, Garcke, A. W. Hofmann (†), Kundt (†), Landolt, Liebreich, Paulsen, Pax, Pinner, E. Schmidt, Tiemann, de Treitschke, A. Wagner, Wohl.

Quibus viris omnibus summas ago gratias, imprimis vero viro clarissimo Pinner studiorum meorum benevolentissimo fautori.